



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**PLAZMOCHEMICKÉ POVRCHOVÉ ÚPRAVY
POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ PRO BIOMEDICÍNSKÉ
APLIKACE**

PLASMA CHEMICAL SURFACE TREATMENT OF POLYMERIC MATERIALS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Radka Mikušková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1150/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Radka Mikušková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Plazmochemické povrchové úpravy polymerních materiálů pro biomedicínské aplikace

Zadání bakalářské práce:

Bakalářská práce se zaměřuje na problematiku využití nízkoteplotního nerovnovážného plazmatu elektrických výbojů pro povrchové úpravy polymerních materiálů pro medicínské aplikace. Jednotlivé úkoly jsou následující:

1. Prostudujte současný stav aplikací nízkoteplotního plazmatu pro povrchové úpravy materiálů pro medicínské aplikace.
2. Aplikujte plazma na vybraný polymerní materiál.
3. Charakterizujte změny povrchových vlastností materiálu v závislosti na experimentálních podmínkách.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Radka Mikušková
student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce v teoretické části shrnuje problematiku využití plazmatu pro povrchovou úpravu materiálů využitelných pro biomedicínské aplikace, a to zejména materiálů polymerních. Praktická část se zaměřuje na konkrétní povrchovou úpravu. Jejím cílem je získat z původně hydrofobního povrchu povrch hydrofilní pomocí plazmochemické úpravy a optimalizovat danou metodu. Hydrofility je docíleno opracováním vzorku v nízkoteplotním nízkotlakém plazmatu generovaném ve směsích plynů na bázi vzduchu. Charakterizace povrchové úpravy je realizována pomocí měření průsaku vody materiálem. Strukturní změny povrchu materiálu pak jsou potvrzeny pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie.

KLÍČOVÁ SLOVA

Nízkoteplotní plazma, povrchová úprava, materiály pro biomedicínské aplikace, rentgenová fotoelektronová spektroskopie

ABSTRACT

The theoretical part of bachelor thesis summarizes a plasma application for surface modification of materials used for biomedical applications. The main focus is on polymeric materials. Practical part focuses on specific surface modifications. An aim is to obtain from the initially hydrophobic surface hydrophilic by plasma chemical surface treatment and to optimize the method. Hydrophilicity is achieved by treating the sample in low temperature low pressure plasma generated in air based gaseous mixtures. The surface treatment efficiency is characterized by water leak through the material. Structural changes of material surface are confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy.

KEYWORDS

Low-temperature plasma, surface modification, materials for biomedical application, X-ray photoelektron spektroskopie

MIKUŠKOVÁ, R. *Plazmochemické povrchové úpravy polymerních materiálů pro biomedicínské aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 35 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům pouze se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

*Děkuji vedoucímu mé bakalářské práce, doc. RNDr. Františkovi Krčmovi, Ph.D., za cenné rady, pomoc při experimentu a při zpracovávání této práce. Dále děkuji kolegům z Ústavu Jožefa Stefana v Ljubljani za pořízení XPS spekter vzorků.
Kromě odborové spolupráce si cením podpory rodiny a přátel během celého studia.*

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Materiály využitelné pro biomedicínské aplikace	8
2.1.1	Požadavky na materiály využitelné pro biomedicínské aplikace.....	8
2.2	Základní rozdělení materiálů využitelných pro biomedicínské aplikace.....	8
2.2.1	Polymery	8
2.2.2	Kovy.....	10
2.2.3	Keramiky a skla.....	10
2.2.4	Kompozity.....	10
2.2.5	Biologické materiály	10
2.3	Plazma.....	12
2.3.1	Definice a základní parametry	12
2.3.2	Typy plazmových zařízení využívaných v průmyslu a laboratořích	13
2.3.3	Tvorba plazmatu v plynu	13
2.4	Povrch biomateriálů a jeho vlastnosti	14
2.5	Plazmochemické povrchové úpravy materiálů pro biomedicínské aplikace	14
2.5.1	Interakce s povrchem pevného materiálu.....	14
2.5.2	Příklady úprav biomateriálů v plazmatu	14
2.6	Vybrané metody analýzy vlastností povrchu.....	16
2.6.1	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	16
2.6.2	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	17
2.6.3	Infračervená spektroskopie (IRS)	18
2.6.4	Stanovení povrchové energie	18
2.6.5	Stanovení doby průsaku vzorkem	20
3	Experimentální část.....	21
3.1	Aparatura.....	21
3.2	Materiál	23
3.3	Aparatura sloužící k analýze výsledku povrchové modifikace.....	23
3.4	Postup práce při experimentu.....	24
4	Výsledky a diskuze	25
5	Závěr.....	30
6	Seznam použité literatury.....	32
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	35

1 ÚVOD

Požadavek na biokompabilitu a další vlastnosti materiálů využitelných v medicíně v dnešní době zvyšuje zájem vědy a průmyslu upravit povrch tak, aby materiál odpovídal potřebám pacienta. Snaha upravit povrch bez změny vlastností v objemové části materiálu vede často k využití plazmatu, protože je účinné a zároveň šetrné [1]. Tato práce se zaměřuje na povrchové úpravy polymerních materiálů s použitím nízkoteplotního plazmatu za sníženého tlaku.

Teoretická část bakalářské práce rozděluje materiály využitelné pro medicínské aplikace do jednotlivých kategorií, popisuje základní parametry plazmatu, jeho tvorbu a typy plazmatických reaktorů využívaných v průmyslu a laboratořích. Dále popisuje povrch biomateriálů a jeho vlastnosti, uvádí příklady plazmatické úpravy povrchů materiálů využitelných pro biomedicínské aplikace (sterilizace, zvýšení hydrofility povrchu, úprava kovových materiálů pro medicínské účely, úprava nanočástic a nanovláken) a zmiňuje vybrané metody analýzy povrchu materiálů (rentgenová fotoelektronová spektroskopie, skenovací elektronová mikroskopie, infračervená spektroskopie, stanovení povrchové energie a stanovení doby průsaku vzorkem).

Experimentální část se zaměřuje na konkrétní povrchovou úpravu. Jejím cílem je aplikovat plazma na vybraný polymerní materiál a následně charakterizovat změny povrchových vlastností tohoto materiálu v závislosti na experimentálních podmínkách. Konkrétně je cílem získat z původně hydrofobního povrchu povrch hydrofilní pomocí plazmochemické úpravy a optimalizovat danou metodu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Materiály využitelné pro biomedicínské aplikace

Materiály využitelné pro biomedicínské aplikace mají v dnešní době velké množství různých využití. Velká část z nich se v dnešní době řadí mezi biomateriály. Může se jednat o materiál, který se přirozeně vyskytuje v živých organismech a je tedy přírodní nebo o syntetický materiál, který je navržen k obnově poškozených funkcí částí lidského těla důsledkem nemoci nebo úrazu, či podporuje regeneraci orgánů, tkání a buněk [1, 2]. Pro materiály, které se přirozeně vyskytují v živých organismech, se také často využívá pojem biologický materiál a mohou být i samostatnou kategorií [3].

Materiálů využitelných pro biomedicínské aplikace je celá řada a mají různé využití. Jejich shrnutí se nachází v Tab. 1.

2.1.1 Požadavky na materiály využitelné pro biomedicínské aplikace

Společným požadavkem na materiály využitelné pro biomedicínské aplikace je jejich biokompatibilita [1]. Jedná se o snášenlivost daného materiálu živým systémem bez negativních účinků na něj. Při kontaktu materiálu s živou tkání nevzniká imunitní odpověď [4]. Materiály nesmí být toxické, hemolytické, alergenní, imunogenní, karcinogenní, mutagenní, atd. [1].

V jednotlivých aplikacích konkrétních materiálů však vznikají další podmínky, které musí materiál splňovat. Může se jednat například o biostabilitu, tedy požadavek na odolnost materiálu, že nedojde k jeho fyzikální nebo chemické změně po implantaci do živé tkáně [5]. V jiných případech může být potřebná vlastnost materiálu naopak jeho biodegradabilita, tedy schopnost rozpadu působením biologických činitelů [6]. Tato vlastnost je nezbytná např. u vstřebatelných chirurgických nití [1]. Další významnou vlastností je bioaktivita, neboli schopnost materiálu vyvolat specifickou odpověď živé tkáně, aby došlo k vytvoření společných vazeb [7]. Po vložení biomateriálu do živé tkáně nemusí vždy docházet ke specifické interakci mezi chemickými sloučeninami cíleně navázanými na povrch biomateriálu a molukulami živých buněk. Někdy může nastat také interakce nespecifická pouze na základě morfologie, smáčenlivosti nebo elektrického náboje. Je to závislé na tom, zda žádáme interakci biochemickou s buňkami živé tkáně, adsorpci, adhezi nebo chceme naopak vložený materiál před adhezí buněk ochránit. [1].

2.2 Základní rozdělení materiálů využitelných pro biomedicínské aplikace

2.2.1 Polymery

Polymery jsou tvořeny spojením malých molekul primárními kovalentními vazbami. Hlavní řetězovou páteř tvoří C, N, O, Si.[3]. Vyznačují se houževnatostí a pružností, ale mají i své nevýhody, mezi něž patří nízká pevnost a deformace v čase. Mohou také degradovat. Do této kategorie řadíme např. nylon, silikon, polyester (PES), polytetrafluoroethylen (PTFE) nebo polyethylen (PE). Příklady využití těchto materiálů můhou být chirurgické nitě, katétry, srdeční chlopně, kloubní jamky, náhrady chrupavek, šlach a vazů [1].

Materiál	Výhody	Nevýhody	Příklady využití
Polymery (nylon, silikon, PES, PTFE, PE)	Houževnaté, tvárné	Nižší pevnost, deformace v čase, mohou degradovat	Chirurgické nitě, katétrů, srdeční chlopně, kloubní jamky, náhrady chrupavek, šlach a vazů
Kovy (Ti, V, Al a jejich slitiny, Co-Cr slitiny, zlato, stříbro, nerezová ocel)	Pevné, obtížně deformovatelné	Vysoká hustota, mohou korodovat, obtížně zpracovatelné	Kloubní náhrady, dentální náhrady, nosné konstrukce bionických implantátů, kostní výztuhy, šrouby, dráty
Keramiky a skla (zirkonové keramiky, hydroxyapatit, karbonové keramiky)	Vysoce biokompatibilní	Křehké	Ortopedické a dentální implantáty, oční protézy, pyrotexové trubičky pro dakryocystorinostomii
Kompozity (uhlíkové, vláknové, PMMA kompozity, silikon-kolagenové)	Pevné, „vytvářejí se na míru“	Obtížná příprava	Kostní tmely, dentální pryskyřice, náplasti, kožní regenerační štěpy
Biologické materiály (kolagen, chitosan, celulóza, kyselina hyaluronová, deriváty biologických materiálů a jejich hydrogely, zvířecí a lidské transplantované orgány a tkáně)	Vysoce biokompatibilní, vstřebatelné, pružné	Nízká pevnost, obtížně sterilizovatelné	Hemodialyzer umělé ledviny, oční implantáty, materiály pro výrobu léčiv a tkáňové inženýrství

Tab. 1 Rozdělení biomateriálů [1]

2.2.2 Kovy

Velkou výhodou kovů je jejich pevnost, tvrdost a obtížná deformovatelnost, z čehož vyplývá jejich vysoká odolnost proti opotřebení. Nevýhodou je, že mohou snadno korodovat a zároveň mají vysokou hustotu a vyšší tvrdost než hostitelská tkáň a jsou obtížně zpracovatelné [1, 8]. Zlato, stříbro nebo platina jsou inertní a korozi nepodléhají [2]. U kovových implantátů může nastat komplikace s přirostáním k buněčné tkáni kvůli špatné buněčné adhezi. Na interakci mezi buněčnou linií a biomateriálem i na adhezi buněk má vliv proliferace a syntéza proteinů extracelulární matrice a pohyblivost buněčné populace [9].

Významným kovovým biomateriálem je titan, ale využívá se také vanad, hliník a jejich slitiny, slitiny kobaltu a chromu, zlato, stříbro nebo nerezová ocel. Jejich hlavní využití je při výrobě kloubních, kostních a také dentálních náhrad. Další využití je při konstrukci bionických implantátů, výrobě kostních výztuh, šroubů nebo drátů [1, 8].

2.2.3 Keramiky a skla

Do této skupiny patří např. zirkonové keramiky, hydroxyapatit nebo karbonové keramiky [1]. Jedná se o anorganické polykrystalické sloučeniny s vysokou odolností vůči teplotě. Pevnost získávají při vysokých teplotách díky vypálení [3]. Velkou výhodou těchto materiálů je vysoká biokompabilita, chemická odolnost, vysoká pevnost v tlaku a schopnost dobře vzdorovat proti korozi [1, 10]. Naopak nevýhodou může být jejich křehkost. Využití materiálů je zejména při výrobě ortopedických a dentálních implantátů a očních protéz nebo pyrexových trubiček pro dakryocystorinostomii [1].

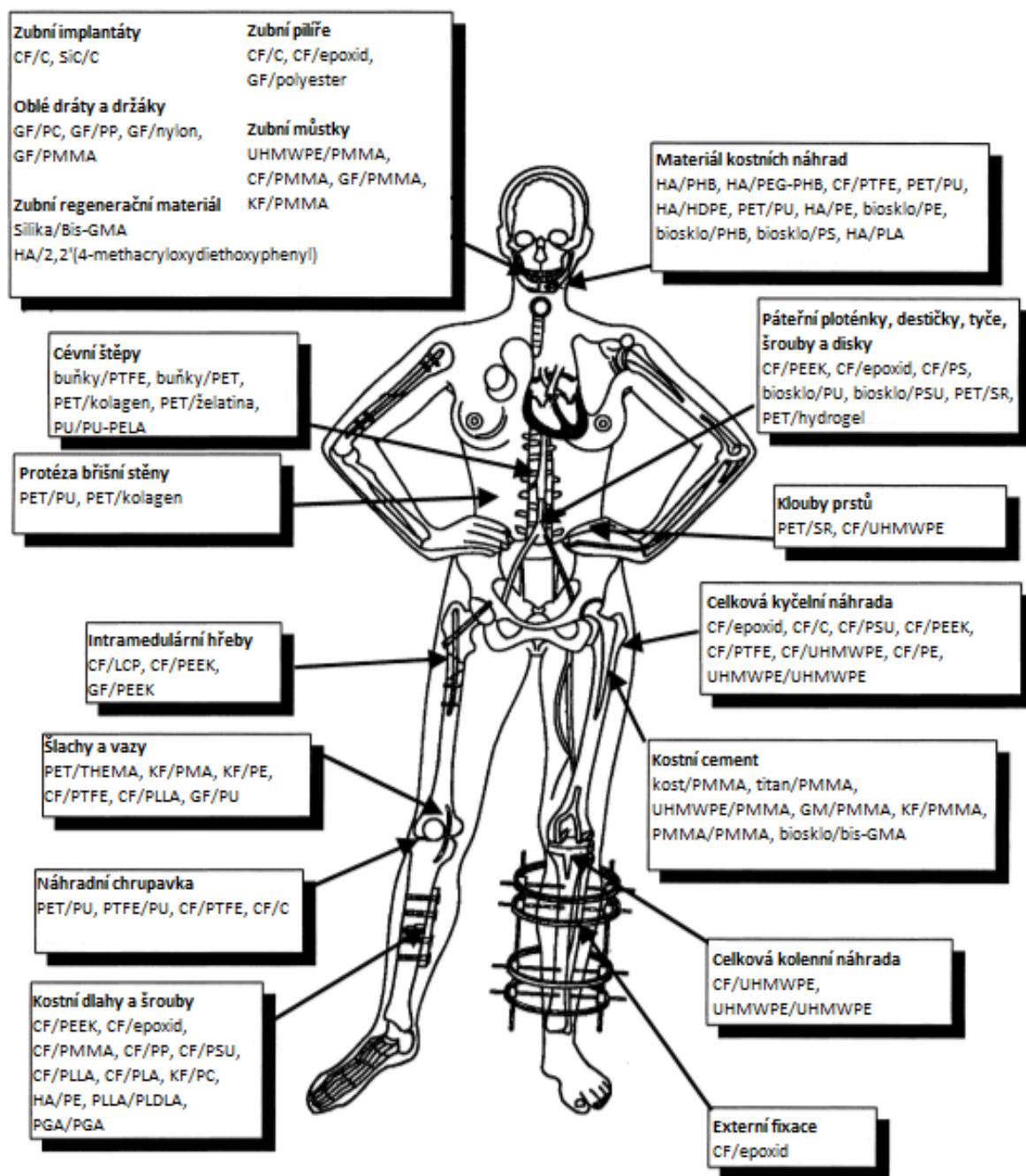
2.2.4 Kompozity

Kompozitní materiály jsou materiály složené ze dvou (nebo i více) složek. Každá z nich má jiné materiálové vlastnosti, a důsledkem toho pak plní jinou specifickou funkci [11]. Mohou být např. uhlíkové, vláknové, polymethylmethakrylátové (PMMA) kompozity nebo silikon-kolagenové. Jsou to pevné materiály, které se vytvářejí na míru, ale samotná příprava je složitá. Z těchto materiálů se vyrábějí kostní tmely, dentální pryskyřice, náplasti nebo kožní regenerační štěpy [1].

Na Obr. 1 je vyobrazen přehled vybraných kompozitních materiálů aplikovaných do organismu.

2.2.5 Biologické materiály

Jedná se o přírodní materiály jako kolagen, chitosan, celulóza, kyselina hyaluronová, deriváty biologických materiálů a jejich hydrogely. Do této kategorie patří také zvířecí a lidské transplantované orgány a tkáně. Přírodní materiály jsou dobře vstřebatelné, pružné a mají vysokou biokompatibilitu, ale nejsou tak pevné jako syntetické materiály a může být obtížná jejich sterilizace [1].



CF: karbonová vlákna, C: karbon, GF: skelné vlákna, KF: kevlarové vlákna, PMMA: polymethylmethakrylát, PSU: polysulfon, PP: polypropylen, UHMWPE: polyethylen s ultravysokou molekulární hmotností, SiC: karbid křemíku, PLDLA: po(L-DL-laktyd), PLLA: poly(L-kyselina mléčná), PGA: polymer kyseliny glykolové, PC: polykarbonát, PEEK: polyetheretherketon, HA: hydroxid apatit, PMA: polymethakrylát, bis-GMA: bis-fenol A glycidyl methakrylát, PU: polyuretan, PTFE: polytetrafluoroethylen, PET: polyethylentereftalát, PEA: polyethylakrylát, SR: silikonový kaučuk, PELA: blokový kopolymer kyseliny mléčné a polyetylglykolu, LCP: polymery se strukturou kapalných krystalů, PHB: polyhydroxybutyrát, PEG: polyethylenglykol, PHEMA: poly(2-hydroxyethyl methakrylát)

Obr. 1 Přehled vybraných kompozitních materiálů aplikovaných do organismu (Modifikovaný obrázek [12])

2.3 Plazma

2.3.1 Definice a základní parametry

Slovo plazma má v českém jazyce několik významů. Prvně jej použil Jan Evangelista Purkyně pro čistou kapalinu vzniklou odfiltrováním částicového materiálu z krve v 19. století [1, 13]. Později, ve 20. letech 20. století, byl tento termín použit Irvigem Langmuirem pro směs elektronů, iontů a neutrálních částic v ionizovaném plynu [1]. V současné době se v českém jazyce slovo plazma používá v rodě středním ve významu, jak jej použil L. Langmuir, a v ostatních významech pak v rodu ženském [1, 14].

Plazma ve fyzice je tedy charakterizováno jako kvazineutrální iontový plyn, který je často označován jako čtvrté skupenství hmoty [15]. Z termodynamického hlediska to však není zcela pravda, protože lze dokázat, že ionizace není fázový přechod prvního druhu [1]. Jedná se o směs nabitých a neutrálních částic, které se nacházejí v různých kvantových stavech, přičemž jejich celkový prostorový náboj je přibližně nulový [16]. Částice vykazují kolektivní chování, což znamená, že částice ovlivňují nejen nejbližší, ale i vzdálenější částice [1]. Navenek se plazma chová jako elektricky neutrální prostředí [16].

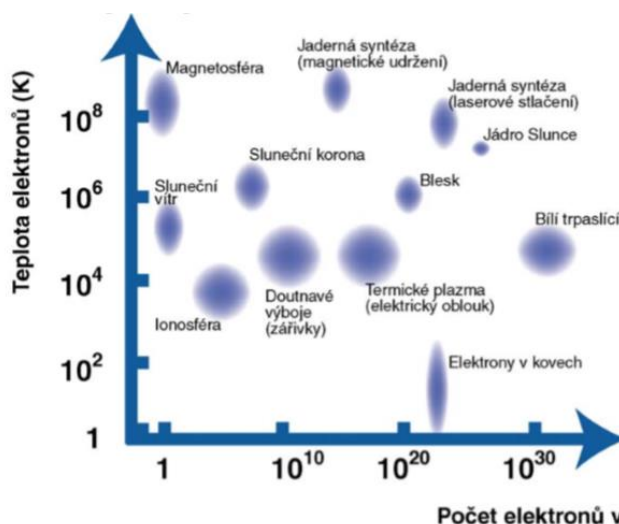
V závislosti na kinetické energii a teplotě se plazma dělí na izotermické a neizotermické. O izotermickém plazmatu mluvíme v případě, že všechny částice, tedy neutrální plyn, elektrony i ionty, mají stejnou kinetickou energii a teplotu. V neizotermickém plazmatu mají elektrony podstatně vyšší teplotu než ostatní složky směsi [16].

Volné nosiče náboje způsobují, že plazma je schopné reagovat na elektrické a magnetické pole, což je dáno elektrickou vodivostí, která odlišuje plazma od plynu [17].

Dalším zásadním parametrem plazmatu je střední volná dráha částic, která představuje průměrnou vzdálenost, kterou částice vykoná mezi dvěma srážkami. Tato hodnota se může pohybovat mezi 10^{-15} až 10^3 m [1].

V přírodě i v laboratorně vytvořeném plazmatu se jednotlivé parametry zásadně liší svými hodnotami, ať už jde o hustotu elektronů na cm^3 nebo teplotu elektronů [1].

Na Obr. 2 se nachází konkrétní příklady výskytu plazmatu na základě zmíněných parametrů.

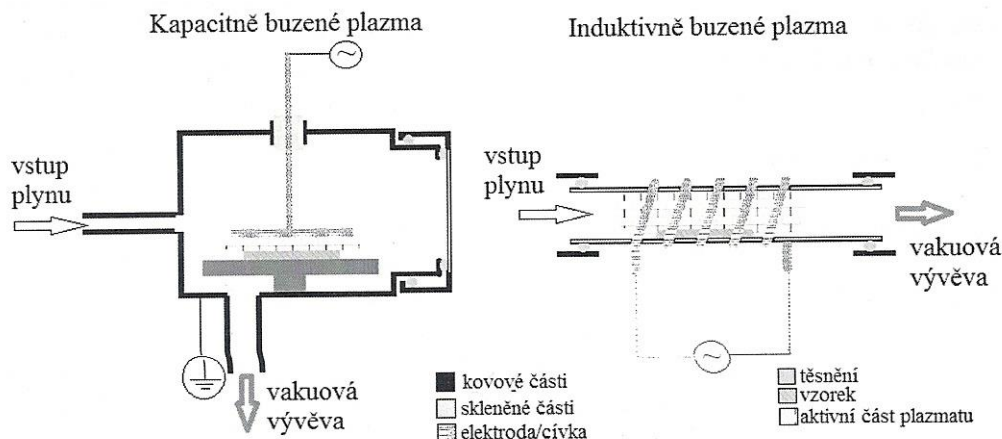


Obr. 2: Různé typy a příklady plazmatu v závislosti na teplotě a hustotě elektronů [15]

2.3.2 Typy plazmových zařízení využívaných v průmyslu a laboratořích

Mezi nejčastěji používaná zařízení sloužících k povrchové úpravě v průmyslových procesech a laboratořích patří kapacitně buzené, induktivně buzené a mikrovlnné výboje v plynu. Jde o nízkoteplotní plazma, které je využíváno pro povrchové úpravy jako nanášení tenkých vrstev, aktivace povrchu, plazmatické leptání nebo tvorba funkčních skupin [1].

Na Obr. 3 je schematické znázornění kapacitního a induktivního RF reaktoru.



Obr. 3: Schématické znázornění kapacitního a induktivního RF reaktoru [1]

U kapacitního reaktoru, který je také využit pro naše experimentální měření, je nutné použít 2 elektrody, které mohou být vnitřní nebo vnější, na něž je přivedeno střídavé, zpravidla vysokofrekvenční, napětí. Typ výboje je pak ovlivněn hlavně typem plynu mezi elektrodami a tlakem, typem přiloženého napětí a jeho velikostí [1].

2.3.3 Tvorba plazmatu v plynu

Při běžných podmínkách jsou plyny tvořeny neutrálními atomy a molekulami. Při termické ionizaci molekul v plynu je potřebné zvýšit teplotu na několik tisíc Kelvinů a vzniklé plazma se následně nachází v termodynamické rovnováze. Častěji využívaným způsobem, který umožňuje ionizaci částic v plynu, jsou elektrické výboje, díky nimž dochází k tvorbě rovnovážného i nerovnovážného plazmatu.

Z metod fyzikální kinetiky, konkrétně z rozdělovací funkce pro rychlost nabitých částic v elektrickém poli, platí pro plazma matematický vztah, který je nazýván Sahova rovnice, a má tento tvar (1):

$$\frac{n_+ n_-}{n_0} = \frac{g_+ g_-}{g_0} \left(\frac{m_e kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{kT} \right), \quad (1)$$

kde n_+ , n_- , n_0 je koncentrace kladných iontů, elektronů a neutrálních částic, g_+ , g_- , g_0 jsou statistické váhy kladných iontů, elektronů a neutrálních molekul, m_e hmotnost elektronu, \hbar redukovaná Planckova konstanta, k Boltzmannova konstanta, T termodynamická teplota a ε_i ionizační energie pro jednonásobnou ionizaci. Z dané rovnice je možné usoudit, že u plynů s menší ionizační energií se dosahuje většího počtu nabitých částic při stejné teplotě [16].

2.4 Povrch biomateriálů a jeho vlastnosti

Povrchem pevných látek nazýváme běžně svrchní část předmětu, který vidíme. Představuje jakousi „poslední atomární vrstvu“. Tato část látky se může lišit od objemu svým uspořádáním (mít jinou stechiometrii) nebo dokonce i složením (může obsahovat nečistoty získané adsorbací nebo difuzí z objemu) [18]. V praxi se ale význam povrchu různí podle metody, která se používá při jeho analýze. Může zahrnovat 2-10 svrchních atomárních nebo molekulových vrstev. V některých případech mluvíme o povrchu až do řádu několika desítek mikrometrů hloubky. Povrch je část hmoty, která interaguje s jejím okolím. Charakter sil působící mezi atomy a molekulami uvnitř materiálu (tedy v objemové fázi) není stejný jako charakter částic povrchu. Vlastnosti povrchu biomateriálů jsou zodpovědné za veškeré interakce s živou tkání, což je důvodem, proč se provádí povrchové úpravy těchto materiálů [1].

2.5 Plazmochemické povrchové úpravy materiálů pro biomedicínské aplikace

Povrchové vlastnosti polymerních i dalších výrobků nejsou často vhodné pro biomedicínské aplikace, protože nesplňují podmínky biokompability. Z tohoto důvodu je nezbytná úprava jejich povrchu. Mezi úpravy povrchů materiálu patří např. opalování v plameni, termická úprava, chemická inkorporace nebo modifikace v plazmatu. Plazmatické modifikace mají výhodu oproti chemickým, že není u nich nutné odstranit rezidua rozpouštědel [1].

2.5.1 Interakce s povrchem pevného materiálu

Chemické funkční skupiny, které lze na povrchu materiálů vytvořit, se dělí do dvou skupin:

1. Skupiny s vysokou povrchovou energií:

Hydrofilní skupiny, polární, tvořící vodíkové můstky, ionizované:

-OH, -NH₂, -COOH, -OSO₃H, -NH₃⁺, -COO⁻, -OSO₃.

2. Skupiny s nízkou povrchovou energií:

Hydrofobní, nepolární:

-C_nH_{2n+1} - uhlovodíky, -CH₃, -(R₂Si-O)- -silikony, C_nF_{2n+1} - fluorované uhlovodíky [1].

Prekurzorem oxidačních a hydrofilizačních procesů na površích materiálů jsou OH a kyslíkové radikály, protože slouží k tvorbě např. hydroxylových, karboxylových nebo karbonylových skupin a způsobují tedy zvýšení smáčelnivosti. Jako procesní plyn je k tomuto účelu využíván kyslík, dusík, argon vzduch nebo jejich směsi [1].

2.5.2 Příklady úprav biomateriálů v plazmatu

Využití plazmatu pro povrchové modifikace je velmi široké, a proto následující kapitola zmiňuje několik příkladů z těch, které mají velký význam při povrchové úpravě biomateriálů.

Sterilizace

Sterilizaci kovových medicínských nástrojů od organických nečistot a mikroorganismů (bakterie, spory, houby a viry) lze provést za sníženého tlaku v mikrovlnném, radiofrekvenčním i atmosférickém plazmatu. Proces lze sledovat pomocí optické emisní spektrometrie [1, 19]. Významná je sterilizace plazmatem při výrobě a balení umělohmotných hadiček pro dialýzu a dalších výrobků z materiálů, které není možné vystavovat nadměrnému zahřátí. U umělohmotných hadiček je také zároveň možné nanášet z vnitřní strany antikoagulační vrstvu, která zabráňuje srážlivosti krve a zabráňuje tvorbě krevních sraženin. Nezbytnost sterilizace je u enzymatických senzorů, které jsou pacientům trpícím diabetem implantovány pod kůži za účelem nepřetržité kontroly hladiny cukru v krvi. Protože jsou citlivé, tak by jej mohly klasické sterilizační metody poškodit [15].

Zvýšení hydrofility povrchu

Zlepšení smáčlivosti povrchu se dá docílit jeho setrváním v kyslíkovém, dusíkovém, argonovém nebo vzduchovém plazmatu. Vysvětlení zvýšení smáčivosti je možné dvěma teoriemi. První z nich je model připojení polárních skupin. Jejím principem je vytvoření kovalentních chemických vazeb mezi molekulárními fragmenty pocházejícími z plazmatu a upravovaným povrchem materiálu. Druhou teorií je model rotace polárních skupin. Ta předpokládá, že opracovávaný polymerní materiál již obsahuje polární skupiny. Vlivem rotace molekul na povrchu upravovaného materiálu působením elektrických polí dojde k naorientování nepolárních částí směrem do objemové fáze a polárních částí směrem na povrch [1].

Úprava kovových materiálů pro medicínské účely

Kloubní hlavice nebo kloubní jamky se často vyrábějí s využitím plazmové technologie. Tvrdé vrstvy se plazmaticky nanáší na styčný povrch a zajišťují pak delší životnost kloubní náhrady. Na kovové implantáty je možné nanášet také keramické vrstvy, které umožní lepší srůst umělé části kloubu s konstní tkání. Je rovněž možné postupně nanášet vrstvy různých materiálů, což umožní dosažení spojitého přechodu mezi kovovým implantátem a tkání. Dojde také k odstranění nevhodné adheze vrstev při přechodu mezi materiály s odlišnými mechanickými vlastnostmi [15]

Na Obr. 4. je vyobrazen umělý kloub při plazmovém nanášení vnější vrstvy.



Obr. 4: Umělý kloub při plazmovém nanášení vnější vrstvy [14]

Úprava nanočástic a nanovláken

Nanočástice nebo nanovláknna jsou látky, jejichž rozměr je v řádech nanometrů [20]. Nacházejí v poslední době uplatnění ve velkém množství odvětví, mezi které patří medicína, textilní průmysl, kosmetický průmysl, zemědělství, optika, balení potravin a mnohé další [21]. V oblasti biomateriálů se zvýšení biokompatibility povrchovou úpravou realizuje v plazmatu buzeném amoniaku [22, 23] nebo ve směsi amoniaku s argonem [24]. Plazma a nanostruktury by v budoucnu mohly také nahradit antireflexní vrstvy, které se používají při výrobě brýlí a mají za cíl zamezit odrazům na rozhraní sklo-vzduch. Jednalo by se o vytvoření povrchu skla s nanostrukturami. K vytvoření velkého množství vzorků je nezbytná raznice. Pomocí plazmatu by bylo možné vytvořit na povrchu z kovu keramickou vrstvu s určitou nanostrukturou, kterou by bylo možné následně narazit např. na plexisklo [15].

2.6 Vybrané metody analýzy vlastností povrchu

Realizaci povrchové úpravy je obvykle také nutno následně analyzovat. Následující kapitola se zabývá vybranými metodami analýzy povrchu.

2.6.1 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

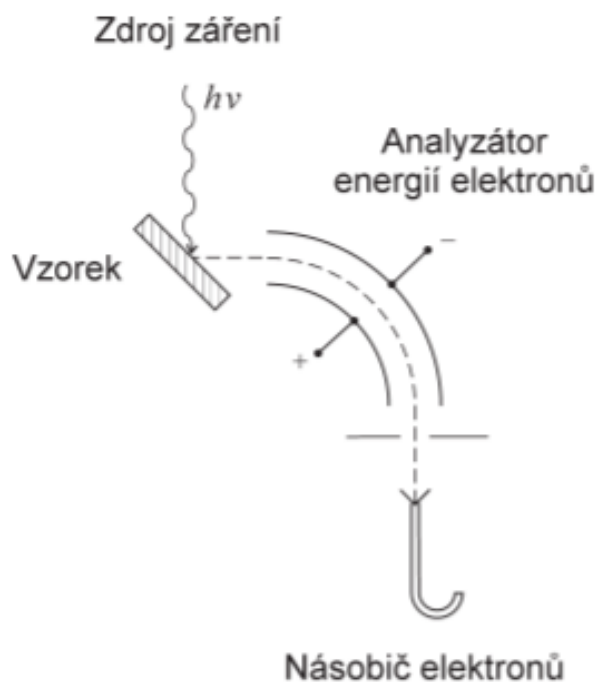
Rentgenová fotoelektronová spektroskopie je metoda, která umožňuje získání informací o složení povrchu materiálu [1]. Průměrná hloubka analýzy pro měření XPS je přibližně 5 nm [26]. Bývá také někdy nazývána elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA). Princip metody spočívá v interakci rentgenova záření s elektrony vnitřních slupek elektronového obalu atomu prvku. Po následné emisi těchto elektronů je změřena jejich energie a na základě toho je určen jejich původ.

Základní energetickou bilanci děje popisuje rovnice:

$$E_b = h\nu - E_k, \quad (2)$$

kde E_b je vazebná energie elektronu v atomu, E_k je kinetická energie tohoto elektronu vyraženého z elektronového obalu a $h\nu$ je známá hodnota energie použitého rentgenového záření [1]. Tuto metodu je možné realizovat pouze u vodivých vzorků. U nevodivých je nutné pokovení, protože by vlivem fotoemise docházelo k jejich kladnému nabíjení. Vylétávající fotoelektrony by byly bržděny, a důsledkem toho měly nižší kinetickou energii, z čehož vyplývá vyšší spočtená vazebná energie [27].

Na Obr. 5 je schéma rentgenové fotoelektronové spektrofotometrie.

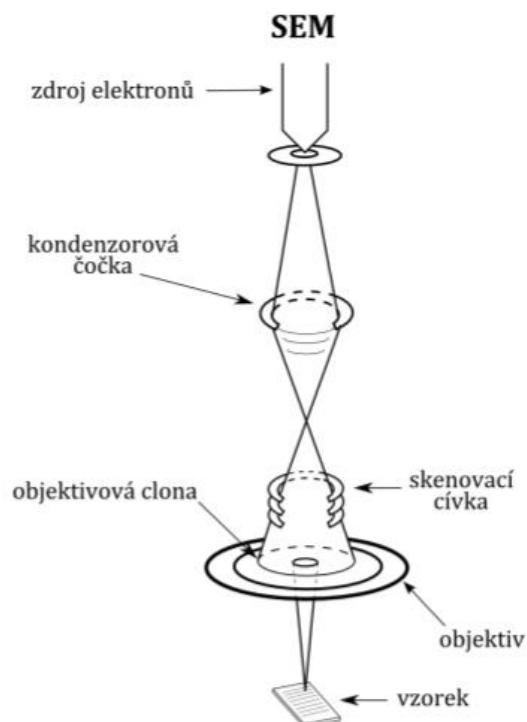


Obr. 5 Schéma XPS [28]

2.6.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Jedná se o metodu sloužící k zobrazení morfologie povrchu. Hloubka analýzy pro měření SEM může být až 100 nm [29]. Její nesmírnou výhodou je dobré rozlišení a hloubka ostrosti. Svazek vysokoenergetických elektronů je vysílán na povrch vzorku, což zapříčiní emisi nízkoenergetických sekundárních elektronů z atomů nacházejících se na povrchu. Následně je provedena analýza těchto elektronů. Intenzita snímaného signálu je funkcí morfologie složení povrchu a jeho složení [1]. Kromě sekundárních elektronů se využívají i odražené elektrony, které se využívají k určení krystalové struktury a v kombinaci s RTG sondou i fotony, které umožňují stanovit prvkové složení. Sekundární elektrony se v kombinaci s odraženými elektrony používají pro zobrazování vzorků. Díky sekundárním elektronům si můžeme zobrazit morfologii a topografii vzorku a odražené elektrony jsou ilustrací kontrastů u vícefázových vzorků [29]. Pro tuto metodu je nezbytné, aby byl vzorek vodivý. Nevodivé vzorky je nutné před měřením pokrýt vrstvou kovu nebo použít nízkonapěťovou techniku SEM a přístroj zvaný enviromentální skenovací elektronový mikroskop [1].

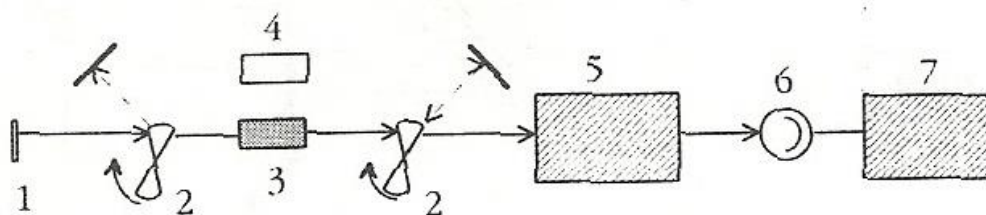
Schéma skenovací elektronové mikroskopie je vyobrazeno na Obr. 6.



Obr. 6 Schéma SEM [30]

2.6.3 Infračervená spektroskopie (IRS)

Infračervená spektroskopie funguje na principu absorpce infračerveného záření molekulami látek. Energie infračerveného záření způsobuje změny vibračních a rotačních stavů molekul a tato metoda nám díky této skutečnosti umožňuje analyzovat strukturní chemické složení vzorku [31, 32]. Možné uspořádání infračerveného spektrofotometru je na Obr. 7.



Obr. 7 Schéma infračerveného spektrometru [31]

Záření ze zdroje (1) je pomocí zrcadel (2) pouštěno střídavě přes vzorek v kyvetě (3) a srovnávací prostředí (4). Vlnové záření se vymezuje v monochromátoru (5). Fotony o vybraném vlnovém jsou snímány v detektoru (6). Ve vyhodnocovacím zařízení se signál zpracovává do podoby záznamu na obrazovce [31].

2.6.4 Stanovení povrchové energie

Povrchovou energii je možné matematicky vyjádřit dvěma způsoby. V prvním případě je dána silou, která působí na jednotku délky rozhraní, a to kolmo k této délce, a v rovině povrchu.

$$\gamma = \frac{F}{L}, \quad (3)$$

kde F je síla, L délka a γ je povrchové napětí [1].

Z druhého úhlu pohledu je povrchová energie definována jako práce, kterou je nutno vynaložit k zvětšení plochy povrchu.

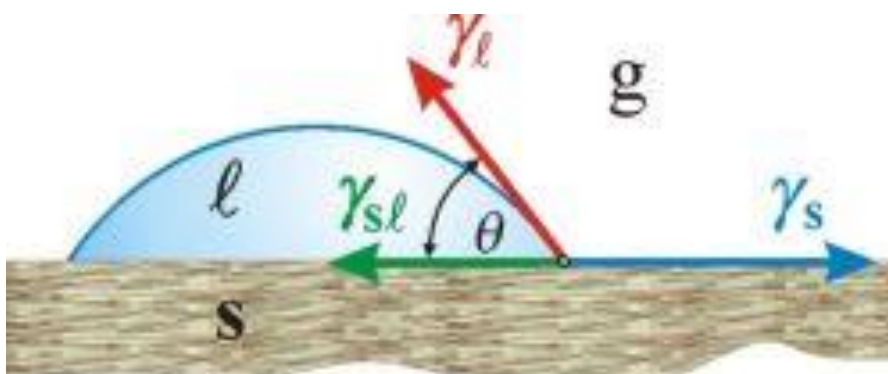
$$\gamma = \frac{dG}{dA}, \quad (4)$$

kde G je volná povrchová energie, A je plocha a γ je povrchová energie [1].

Povrchovou energii rozhraní tuhá látka-kapalina, resp. mezifázovou energii je možné vypočítat pomocí Youngovy rovnice.

$$\gamma_l = \gamma_s + \gamma_{sl} \cdot \cos \theta, \quad (5)$$

kde γ_l je povrchová energie kapaliny, γ_s povrchová energie tuhé látky, γ_{sl} je mezifázová energie tuhá látka-kapalina a θ je úhel smáčení [33].



Obr. 8 Kapka kapaliny na tuhém povrchu [33]

Úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevné látky a kapaliny. Jeho měření může být provedeno přímým goniometrickým měřením nebo nepřímými metodami [34]. Nejvíce se využívá čtyř metod měření kontaktního úhlu smáčení: přisedlá kapka, přisedlá bublina, kapilární metoda a Wilheymyho metoda [1].

Nejznámější přímou metodou měření úhlu smáčení je měření na přisedlé kapce. Princip metody spočívá v pozorování přisedlé kapky na daném povrchu materiálu pomocí mikroskopu vybaveného goniometrickým okulárem, který umožní odečíst úhel smáčení nebo je možné úhel vyhodnotit z fotografického snímku kapky. V obou případech však není metoda přesná a záleží na zkušenostech operátora. Přesnost metody se zvyšuje při využití videokamery pro snímání obrazu kapky a počítače pro jeho digitalizaci a vyhodnocení [34].

Stanovení kontaktního úhlu smáčení se komplikuje na drsných površích, kterými často bývají např. biologické materiály. Kontaktní úhly odečtené na kapkách nacházejících se na těchto materiálech nejsou spolehlivé. Tuto skutečnost řeší metoda analýzy profilu axisymetrické kapky na základě měření jejího průměru (ASDA-S). Kapka je shora smímána

kamerou. Obraz je následně digitalizován, což umožňuje stanovení středního průměru kapky. Z následujícího vztahu je pak vypočten úhel smáčení.

$$\frac{D^3}{V} = \frac{24 \sin^3 \theta}{\pi(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \quad (6)$$

kde D je střední průměr kapky, V je objem kapky a θ je úhel smáčení [34].

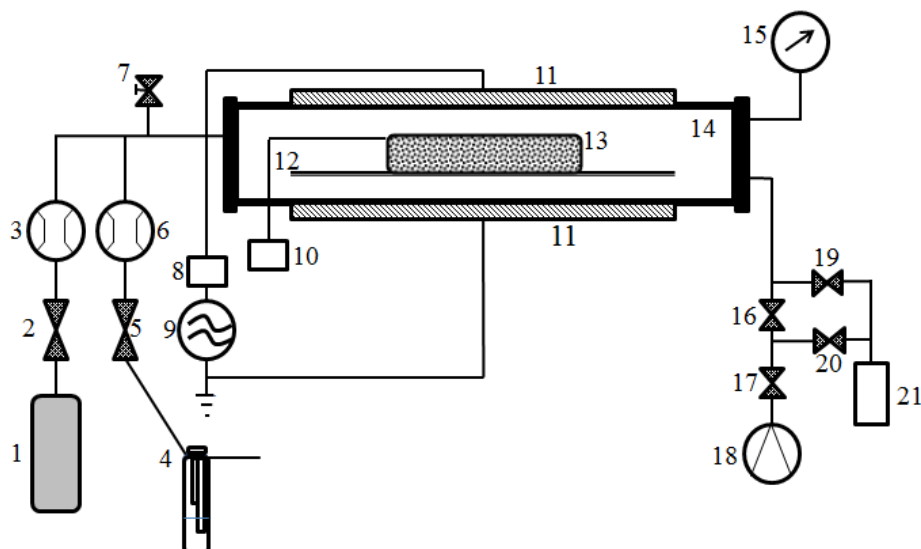
2.6.5 Stanovení doby průsaku vzorkem

Nejedná se přímo o metodu, která se využívá k analýze povrchu, ale u tenkých materiálů, např. textilií. Doba průtoku závisí na jejich hydrofilitě (hydrofobitě). Metoda vychází z požadavků na stanovení průniku kapalin podobných moči horními vrstvami netkaných textilií. Přesná metodika je popsána normou ČSN EN ISO 9073-8 [35].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

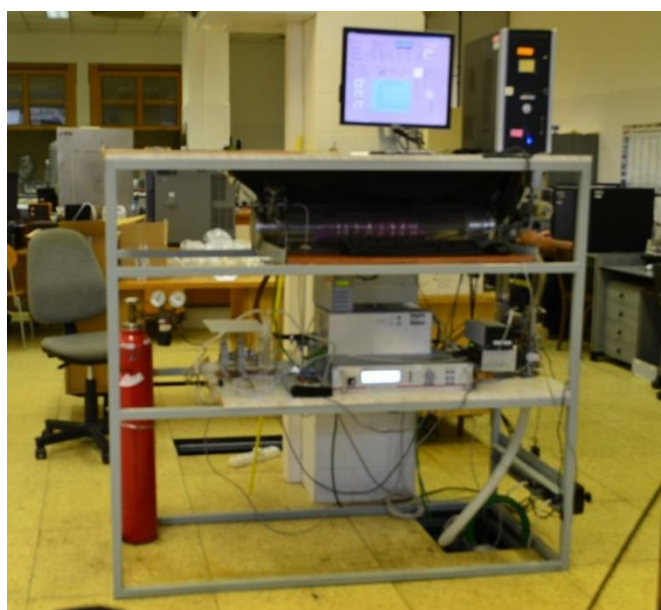
3.1 Aparatura

Uspořádání a zapojení jednotlivých komponentů aparatury na realizaci experimentu je naznačeno schematicky na Obr. 9. Na Obr. 10 je fotografie aparatury. Uživatelské rozhraní programu A3 Kontroler, který byl k měření využíván, je zobrazeno na Obr. 11.



Obr. 9 Schéma aparatury k povrchové úpravě vzorku pomocí plazmatu (Modifikovaný obrázek [36])

1 – tlaková láhev s plynem; 2 – uzavírací ventil (ON/OFF); 3 – regulátor hmotnostního průtoku; 4 – promývací láhev; 5 – uzavírací ventil (ON/OFF); 6 – regulátor hmotnostního průtoku; 7 – zavzdušňovací ventil; 8 – automatický přizpůsobovací člen; 9 – RF generátor; 10 – systém pro měření teploty; 11 – měděné elektrody; 12 – skleněný rošt; 13 – opracovávaný vzorek; 14 – válcový reaktor z křemenného skla; 15 – tlaková měrka; 16, 17 – kulové ventily; 18 – rotační olejová vývěva; 19, 20 – kulové ventily; 21 – vymrazovačka s hliníkovými šponami.



Obr. 10 Aparatura k povrchové úpravě vzorku pomocí plazmatu

Hlavní částí celého systému je plazmochemický reaktor z křemenného skla průměru 100 mm a délky 900 mm. Komora je vybavena dvěma externími elektrodami chlazenými vzduchem [36].

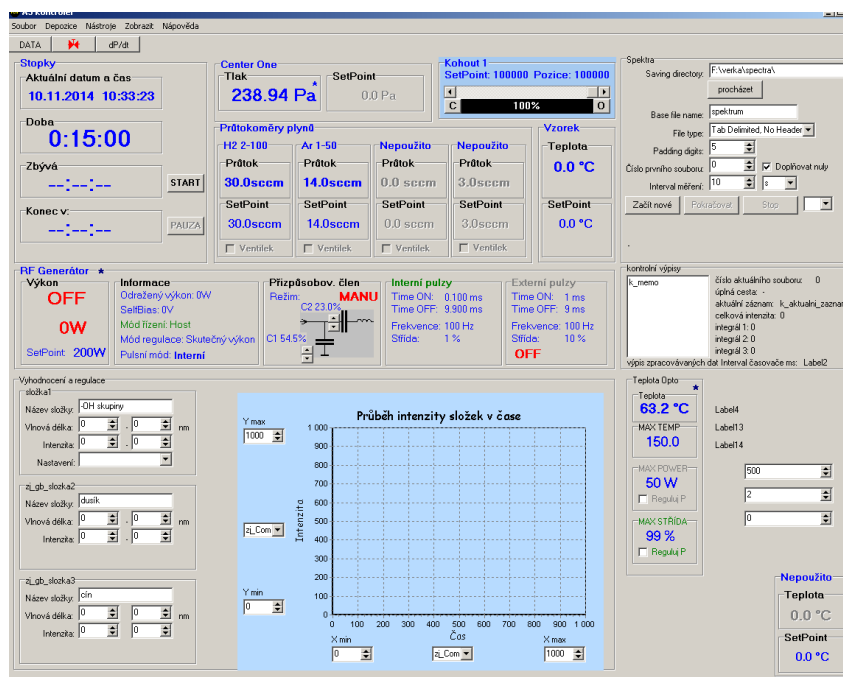
Generátor plazmatu Cesar xxx (Advanced Energy – Dressler) pracuje na frekvenci 13,54 MHz a jeho maximální výkon je 1000 W [36].

Systém pro dávkování pracovních plynů se skládá z automatických regulátorů hmotnostního průtoku řady ElFlow (Bronkhorst), odpovídajících rozvodů a tlakové lahve pro vodík nebo kyslík a vzduch nasává z okolí a prochází promývací lahví, aby byla zajištěna konstantní hodnota jeho vlhkosti během celého měření [36].

Čerpací systém je složený z rotační olejové vývěvy s čerpací rychlostí 12 m³/hod (Lavot Chotutice), regulačního motýlkového ventilu VAT, oddělovacího ventilu, vakuového potrubí a systému pro měření vakua CenterOne společnosti Laybold. Do systému je pomocí bypassu zařazena vymrazovačka chlazená kapalným dusíkem, která je vyplněna hliníkovými šponami pro zachycení chlorovodíku vznikajícího při odbourávání chloridů, ale během měření nebyla využita [36].

Aparatura obsahuje i systém pro měření teploty vzorku. Měření je realizováno pomocí optického vlákna a GaAs krystalu FotoTemp od společnosti Optocon nebo termočlánek připojeného k PID regulátoru [36]. Měření teploty bylo využito pouze v pilotních experimentech, které prokázaly, že teplota vzorku při používaných podmínkách nepřekračuje 45°C.

Uživatelské rozhraní je vytvořené na míru v prostředí Borland Delphi, umožňující řízení a vybrané regulace procesních veličin, jejich záznam a grafické zobrazení. Komunikace s komponentami systému je realizována protokolem RS-232 [36].



Obr. 11 Uživatelské rozhraní [36]

3.2 Materiál

Přesný název biopolymerního materiálu, který byl opracován, a jeho složení není možné zveřejnit z důvodu potenciálního podání patentu.

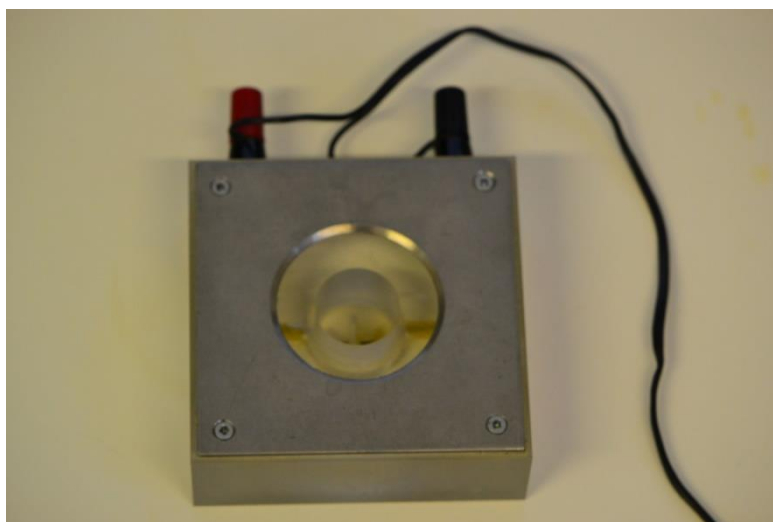
3.3 Aparatura sloužící k analýze výsledku povrchové modifikace

Metoda stanovení doby průsaku vzorkem vychází z požadavků na stanovení doby průniku kapalin podobných moči horními vrstvami netkaných textilií. Její přesná metodika je popsána v normě ČSN EN ISO 9073-8 [35].

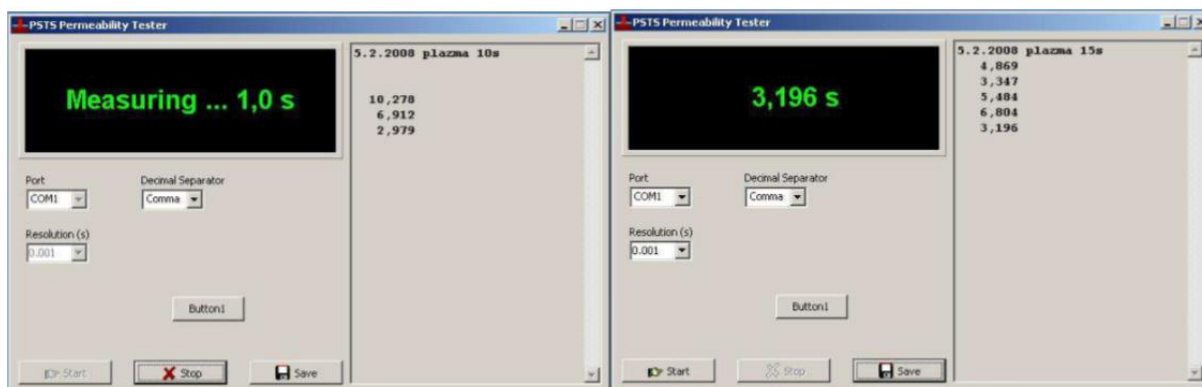
Aparatura funguje na principu snímání vodivosti kapaliny mezi elektrodami nacházející se v průnikové desce. Snímání je automaticky ukončeno po proniknutí kapaliny do vzorku, respektive savé podložky pod ním [37].

Kapalina protékající vzorkem, která by měla být napodobeninou moči, je v našem případě roztok NaCl (9 g/l) [37]. Savá podložka je vytvořena pomocí 15 ks listů buničiny. Sestavení celé aparatury je vyobrazeno na Obr. 12.

Doba proniknutí byla měřena pomocí programu PSTS Permeability Tester. Jeho uživatelské rozhraní je vyobrazeno na Obr. 13.



Obr. 12 Aparatura sloužící ke stanovení hydrofility vzorku



Obr. 13 Okno programu pro měření průniku kapaliny - při měření (vlevo) a s naměřeným výsledkem (vpravo) [37]

3.4 Postup práce při experimentu

Z opracovávaného materiálu byl vystřížen vzorek o velikosti $15 \times 15 \text{ cm}^2$ a vložen do reaktoru aparatury zobrazené na Obr. 10. Reaktor byl uzavřen a pomocí rotační olejové vývěvy v něm byl snížen tlak na cca 130 Pa. Průtokoměry byly nastaveny na 20 sccm pro vzduch z okolí a 0 sccm pro plyny z tlakových lahví. Bylo spuštěno opracovávání pomocí plazmatu na dobu 120 s při výkonu 20 W v kontinuálním režimu.

Bezprostředně po ukončení procesu byl vzorek vložen pod aparaturu zobrazenou na Obr. 12 a byla změřena doba průsaku vzorkem. Tato doba byla změřena pětikrát u každého vzorku. Více měření nebylo realizováno z důvodu limitovaného množství materiálu.

Postup byl zopakován pro další vzorky s rozdílnou dobou opracovávání a nastaveným výkonem. Měření proběhlo tedy pro časy 120 s, 90 s, 60 s, 30 s a 15 s při výkonech 20 W, 15 W a 10 W, vždy v kontinuálním režimu.

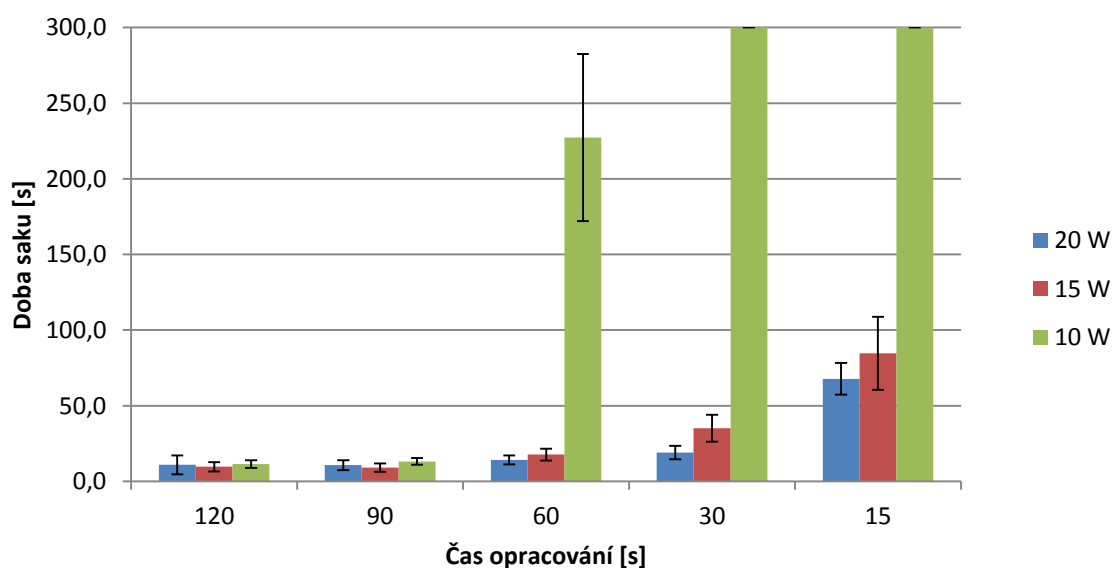
V druhé části měření byla zvolena konkrétní doba opracování a výkon (90 s a 20 W), ale do reaktoru byl pouštěn kromě vzduchu také vodík, a to vždy v konkrétním poměru. Na průtokoměrech byly u jednotlivých měření nastaveny hodnoty 20 sccm pro vodík z tlakové lahve a 0 sccm pro vzduch z okolí (100 % H_2), 15 sccm pro vodík z tlakové lahve a 5 sccm pro vzduch z okolí (75 % H_2), 10 sccm pro vodík z tlakové lahve a 10 sccm pro vzduch z okolí (50 % H_2), 5 sccm pro vodík z tlakové lahve a 15 sccm pro vzduch z okolí (25 % H_2) a 0 sccm pro vodík z tlakové lahve a 20 sccm pro vzduch z okolí (0 % H_2). Následně byla opět změřena doba průsaku. Tato sekvence byla ještě znovu zopakována, ale vodíková tlaková lahev byla nahrazena kyslíkovou.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledky měření byly uvedeny do tabulek Tab. 2 a Tab. 3 a následně vyneseny do Grafu 1 a Grafu 2 pomocí programu Microsoft Excel.

Doba opracování	120 s	90 s	60 s	30 s	15 s
20 W	4,4	16,8	11,8	16,1	61,4
	2,8	8,3	13,3	14,6	84,9
	14,2	11,8	17,3	16,6	53,8
	18,6	7,9	18,1	20,8	66,2
	14,4	8,5	10,4	27,0	72,6
Průměr pro 20 W	10,9	10,7	14,2	19,0	67,8
Směrodatná odchylka pro 20 W	6,2	3,4	3,0	4,5	10,5
15 W	5,8	4,0	19,3	37,5	80,8
	8,6	9,7	18,0	27,2	75,9
	8,0	12,3	11,0	29,3	53,3
	10,9	9,7	17,2	30,3	127,8
	14,8	10,1	23,1	51,4	85,2
Průměr pro 15 W	9,6	9,1	17,7	35,1	84,6
Směrodatná odchylka pro 15 W	3,0	2,7	3,9	8,8	24,2
10 W	14,4	17,2	245,7	>300	>300
	9,9	11,3	163,7	>300	>300
	8,5	10,7	203,3	>300	>300
	9,4	13,0	198,7	>300	>300
	14,4	13,7	324,9	>300	>300
Průměr pro 10 W	11,3	13,2	227,3	>300	>300
Směrodatná odchylka pro 10 W	2,5	2,3	55,3	-	-

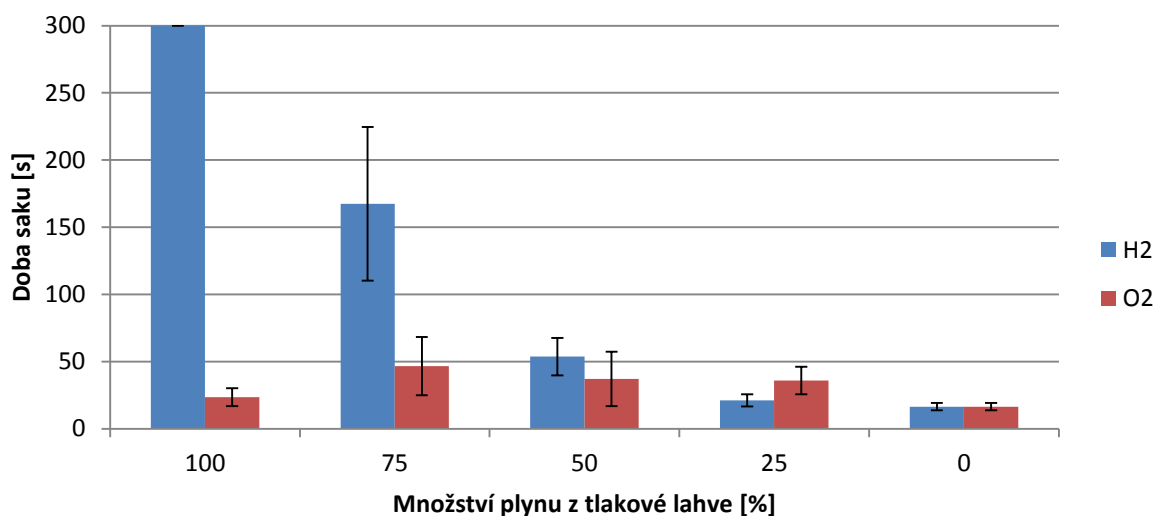
Tab. 2: Naměřené hodnoty doby saku pro opracované vzorky ve vzdušném plazmatu



Graf 1: Grafické znázornění doby saku pro opracované vzorky v závislosti na době opracování a výkonu plazmochemického reaktoru

Procentuální zastoupení plynu z tlakové lahve ve vzduchu	100%	75%	50%	25%	0%
H₂	>300	135,4	45,1	19,4	12,2
	>300	224,4	53,4	29,1	14,5
	>300	126,7	34,2	21,8	18,7
	>300	103,7	60,2	20,2	19,9
	>300	246,9	75,5	15,2	16,6
Průměr pro H₂	>300	167,4	53,7	21,1	16,4
Směrodatná odchylka pro H₂	-	57,1	14,0	4,5	2,8
O₂	25,5	7,0	17,6	20,9	12,2
	12,3	73,5	42,6	45,7	14,5
	20,7	51,7	35,9	31,1	18,7
	31,4	50,0	17,2	32,8	19,9
	27,7	50,4	72,3	49,2	16,6
Průměr pro O₂	23,5	46,5	37,1	35,9	16,4
Směrodatná odchylka pro O₂	6,6	21,7	20,2	10,3	2,8

Tab. 3: Naměřené hodnoty doby saku pro opracované vzorky ve směsích vzdušného a H₂ plazmatu a vzdušného a O₂ plazmatu



Graf 2: Grafické znázornění doby saku pro opracované vzorky v závislosti na druhu plynu z tlakové lahve a jeho procentuálním zastoupení ve vzduchu

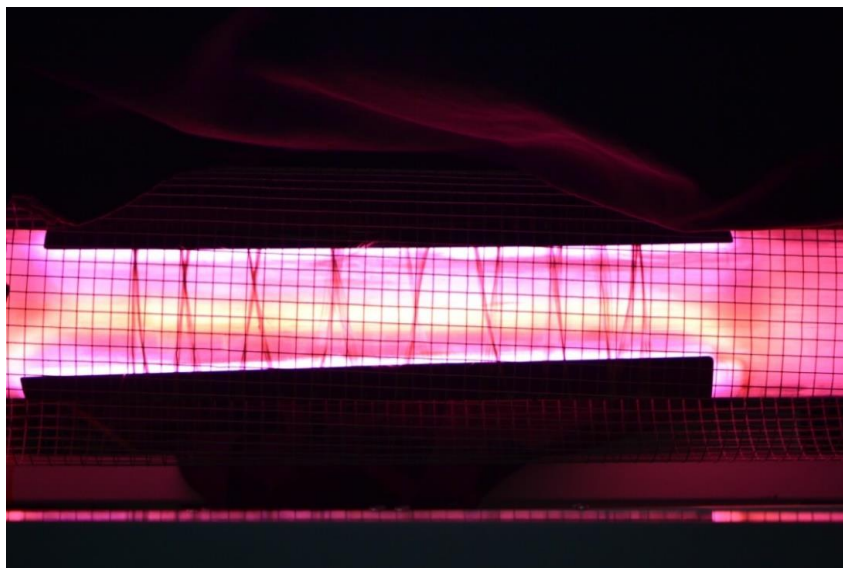
Z výsledků je patrné, že čím delší byla doba opracování, tím kratší byla doba průsaku, tedy daný vzorek byl hydrofilnější. Avšak od určitého času už byly výsledky shodné a doba průsaku se dále nezkracovala. Stejně tak při navyšování výkonu docházelo ke zvýšení hydrofility vzorku, ale obzvláště u delších časů přestával mít vyšší výkon význam. K dobré změně smáčivosti došlo u vzorků opracovaných při výkonu 20 W a době opracování 120 s, 20 W / 90 s, 15 W / 120 s, 15 W / 90 s a 10 W / 120 s.

V následujícím experimentu byla zvolena konkrétní doba opracování a jeho výkon (90 s a 20 W) a vzorky byly opracovávány v plazmatu generovaném ve směsích vlhčeného vzduchu s vodíkem a kyslíkem při různých poměrech plynů. U vodíkového plazmatu nedocházelo dle očekávání k hydrofilizaci povrchu. Naopak čím vyšší zastoupení vodíku ve směsi bylo, tím byl vzorek hydrofobnější. U kyslíkatého plazmatu vzorek zůstal hydrofilní, ale doba průsaku se zvyšováním koncentrace kyslíku ve směsi prodlužovala.

Vysoké hodnoty směrodatných odchylek u jednotlivých měření mohou být způsobeny nehomogenitou samotného materiálu nebo nehomogenitou plazmatu, v kterém byly vzorky opracovány. Na Obr. 14 je vyfocen plazmochemický reaktor, kdy jeho výkon je nastaven na 20 W a plazma uvnitř je nehomogenní. Plazma v reaktoru na Obr. 15 při výkonu 100 W má homogenní charakter, ale při takovémto výkonu by došlo ke zničení opracovaného vzorku.



Obr. 14: Plazmochemický reaktor při výkonu 20 W

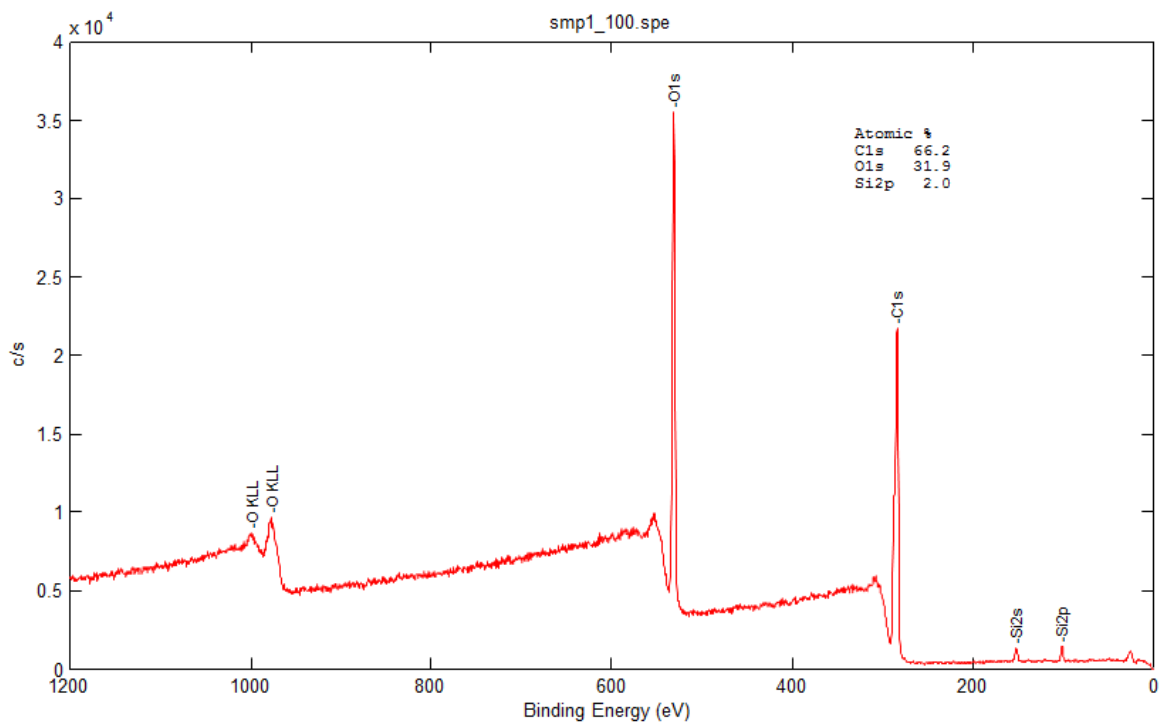


Obr. 15: Plazmochemický reaktor při výkonu 100 W

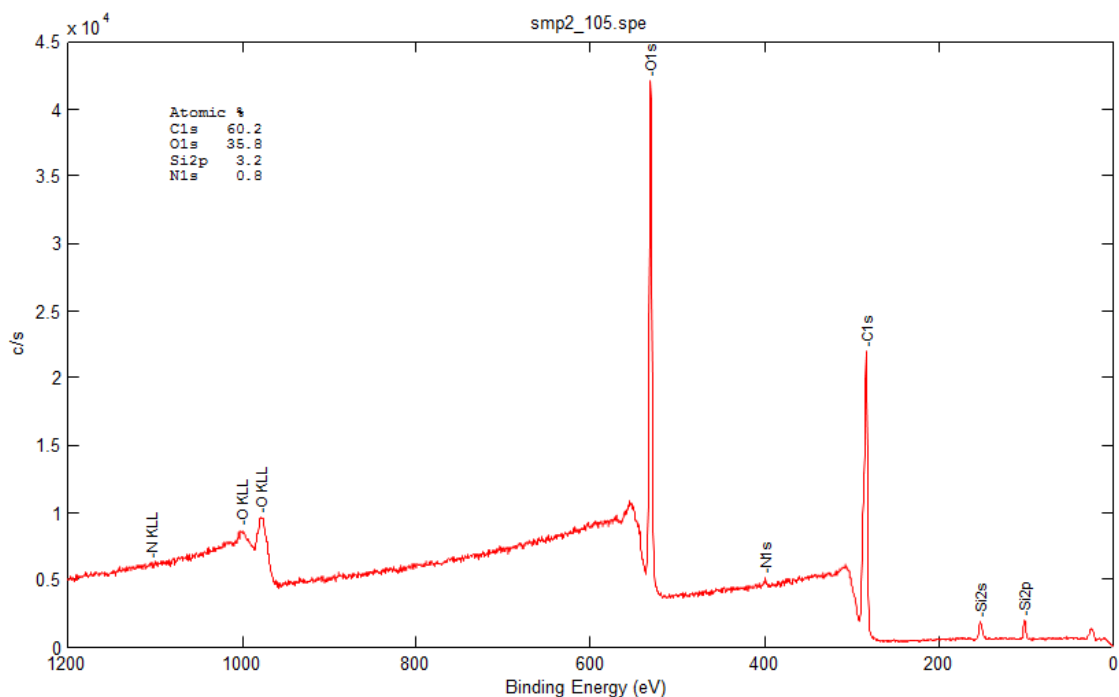
Skutečnost, že po opracování materiálu došlo k jeho povrchové změně, byla dokázána pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie realizované ve spolupráci s kolegy

z Ústavu Jožefa Stefana v Ljubljani. Z grafů na Obr. 16 a Obr. 17 vyplývá, že vzorek opracovaný vzdušným plazmatem obsahoval o 20 % více kyslíku než vzorek neopracovaný. Obsah uhlíku se nezměnil. Došlo k nepatrnému, téměř zanedbatelnému, zvýšení obsahu dusíku.

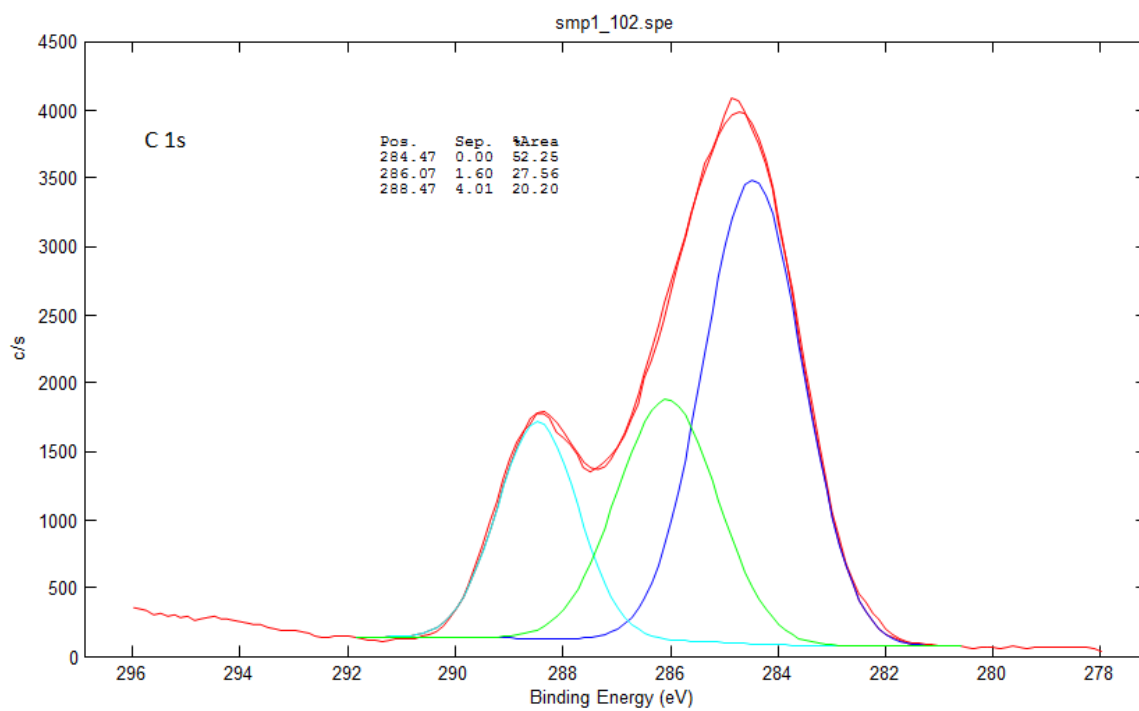
Obdobně byly vyhodnoceny valenční skupiny C-O, C-H a C-C na Obr. 18 a Obr. 19. Došlo k navýšení koncentrace vazeb C-O o 11 %, poklesu C-H o 5 % a k navýšení C-C o 8 %.



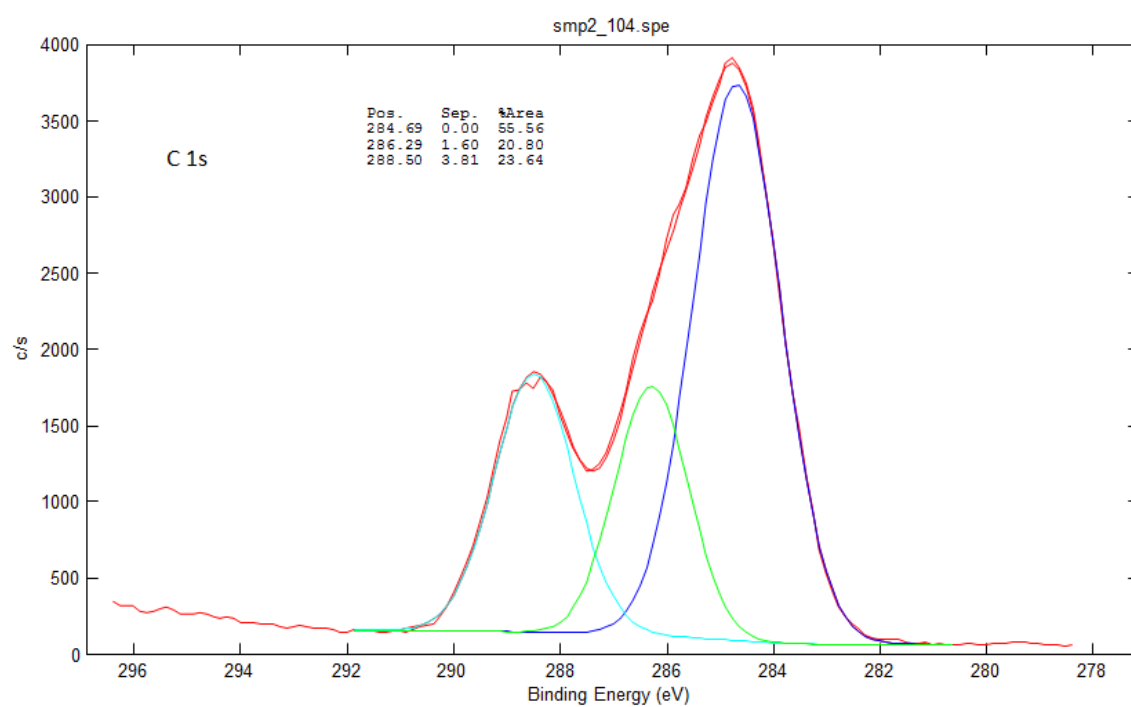
Obr. 16 XPS spektrum vzorku neupraveného v plazmatu - vyhodnocení prvků



Obr. 17: XPS spektrum vzorku upraveného v plazmatu - vyhodnocení prvků



Obr. 18: XPS spektrum vzorku neupraveného v plazmatu - vyhodnocení valenčních skupin



Obr. 19 XPS spektrum vzorku upraveného v plazmatu - vyhodnocení valenčních skupin

5 ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývá problematikou využití nízkoteplotního nízkotlakého plazmatu elektrických výbojů pro povrchové úpravy materiálů pro medicínské aplikace.

Teoretická část je věnována současnému stavu dané problematiky. Požadavek na biokompabilitu, a zároveň na další vlastnosti materiálů využitelných pro biomedicínské aplikace, v dnešní době zvyšuje zájem vědy a průmyslu. Je snahou upravit povrch daného materiálu, aby materiál vyhovoval potřebám pacienta nebo jiným požadavkům.

Materiály využitelné pro medicínské aplikace byly v teoretické části rozděleny do jednotlivých kategorií. Následně byly popsány základní parametry plazmatu, jeho tvorba a typy plazmatických reaktorů využívaných v průmyslu a laboratořích. Byl rovněž popsán povrch biomateriálů a jeho vlastnosti, uvedeny příklady plazmatické úpravy povrchů materiálů využitelných pro biomedicínské aplikace a zmíněny vybrané metody analýzy povrchu materiálů.

Experimentální část práce měla za cíl aplikovat plazma na vybraný polymerní materiál a charakterizovat změny povrchových vlastností materiálu v závislosti na experimentálních podmínkách.

Název opracovaného biopolymerního materiálu nelze uvést s ohledem na potenciální možnost podání patentu. Tento materiál měl původně hydrofobní povrch a cílem experimentu bylo docílit jeho hydrofility. Materiál byl opracován v plazmochemickém reaktoru v plazmatu generovaném ve vlhčeném vzduchu. U jednotlivých vzorků byla vždy změněna doba opracování a výkon reaktoru. Analýza výsledku opracování povrchu byla provedena metodou stanovení doby průsaku vzorkem dle normy ČSN EN ISO 9073-8. Z výsledků je patrné, že čím delší byla doba opracování, tím kratší byla doba průsaku, tedy daný vzorek byl hydrofilnější. Avšak od určitého času už byly výsledky shodné a doba průsaku se dále nezkracovala. Stejně tak při navyšování výkonu docházelo ke zvýšení hydrofility vzorku, ale obzvláště u delších časů přestával mít vyšší výkon význam. K dobré změně smáčivosti došlo u vzorků opracovaných při výkonu 20 W a době opracování 120 s, 20 W / 90 s, 15 W / 120 s, 15 W / 90 s a 10 W / 120 s.

V následujícím experimentu byla zvolena konkrétní doba opracování a jeho výkon (90 s a 20 W) a vzorky byly opracovávány v plazmatu generovaném ve směsích vlhčeného vzduchu s vodíkem a kyslíkem při různých poměrech plynů. U vodíkového plazmatu nedocházelo dle očekávání k hydrofilizaci povrchu. Naopak čím vyšší zastoupení vodíku ve směsi bylo, tím byl vzorek hydrofobnější. U kyslíkatého plazmatu vzorek zůstal hydrofilní, ale doba průsaku se zvyšováním koncentrace kyslíku ve směsi prodlužovala.

U jednotlivých měření byly stanoveny vysoké hodnoty směrodatných odchylek, které mohly být způsobeny nehomogenitou zkoumaného materiálu nebo nehomogenitou plazmatu, ve kterém byly vzorky opracovány.

Skutečnost, že po opracování materiálu došlo k jeho povrchové změně byla dokázána pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie realizované ve spolupráci s kolegy z Ústavu Jožefa Stefana v Ljubljani. Rentgenové fotoelektronové spektroskopii byl podroben neopracovaný vzorek a vzorek opracovaný při výkonu 20 W po dobu 90 s v plazmatu

generovaném ve vlhčeném vzduchu. Opracovaný vzorek obsahoval o 20 % více kyslíku než vzorek neopracovaný. Obsah uhlíku se nezměnil. Došlo k nepatrnému, téměř zanedbatelnému, zvýšení obsahu dusíku.

Obdobně byly vyhodnoceny valenční skupiny C-O, C-H a C-C. Došlo k navýšení koncentrace vazeb C-O o 11 %, poklesu C-H o 5 % a k navýšení C-C o 8 %. Z těchto údajů tedy lze soudit, že povrch vzorku byl obohacen o hydrofilní OH skupiny.

V měření má určitě význam pokračovat i v budoucnu. Experiment je možné rozšířit o opracování v dusíkatém nebo argonovém plazmatu nebo zkusit pulzní režim u již využitých plynů.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] GRULICH, Ondřej. Povrchové úpravy biomateriálů v plazmatu. Zlín, 2009. Dizertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav fyziky a mater. inženýrství. Vedoucí práce Ponížil Petr.
- [2] BINYAMIN, Gary, Bilal M. SHAFI a Carlos M. MERY. Biomaterials: A primer for surgeons. *Seminars in Pediatric Surgery* [online]. 2006, 15(4), 276-283 [cit. 2017-04-08]. DOI: 10.1053/j.sempedsurg.2006.07.007. ISSN 10558586. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1055858606000552>
- [3] KOUTSKÝ, Jaroslav. Biomateriály. Plzeň: Západočeská univerzita, 1997. ISBN 80-708-2370-4.
- [4] HOLLINGER, Jeffrey O. An introduction to biomaterials. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor, c2012. Biomedical engineering series (Boca Raton, Fla.). ISBN 978-1-4398-1256-3.
- [5] Definition – biostability. *Bioingegneria* [online]. [cit. 2017-04-08]. Dostupné z: http://www.bioingegneria.uniba.it/bollettino/attivita_enti/definizioni/biosta.html
- [6] LLORENS, Elena, Elaine ARMELIN, María DEL MAR PÉREZ-MADRIGAL, Luís DEL VALLE, Carlos ALEMÁN a Jordi PUIGGALÍ. Nanomembranes and Nanofibers from Biodegradable Conducting Polymers. *Polymers* [online]. 2013, 1996(5 (3)), 1115-1157 [cit. 2017-04-09]. DOI: 10.3390/polym5031115. ISBN 10.3390/polym5031115. ISSN 01429612. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4360/5/3/1115/>
- [7] HENCH, Larry L. Biomaterials: a forecast for the future. *Biomaterials* [online]. 1998(19(16)), 1419-1423 [cit. 2017-04-09]. DOI: 10.1016/S0142-9612(98)00133-1. ISBN 10.1016/S0142-9612(98)00133-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961298001331>
- [8] RAMAKRISHNA, Seeram. An introduction to biocomposites. River Edge, NJ: Distributed by World Scientific Pub., c2004. Series on biomaterials and bioengineering, v. 1.
- [9] Interakce slitiny kovu a buněčné linie. *Chemické listy* [online]. 2005(109), 151-154 [cit. 2017-05-07]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_02_151-154.pdf
- [10] PTÁČEK, Luděk. Nauka o materiálu II. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-720-4248-3.
- [11] VRBKA, Jan. Mechanika kompozitů [online]. Brno, 2008 [cit. 2017-05-07]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=83340
- [12] RAMAKRISHNA, S., et.al. Biomedical applications of polymer – composite materials: a review. *Composite science and technology*. Vol. 61, issue 9. 2001, s. 1189 – 1224
- [13] Jan Evangelista Purkinje. *Encyclopædia Britannica Inc.* [online]. [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/biography/Jan-Evangelista-Purkinje>
- [14] TEJNOR, A. Fyzika plazmatu nebo plazmy? *Naše řeč* [online]. 1966, 49, 310-311 [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: <http://nase-rec.ujc.cas.cz/archiv.php?art=5243>

- [15] AUBRECHT, V. *Technické aplikace plazmatu*. 1. vyd. Brno: VUT, 2004. 25 s. ISBN 80-214-2517-2.
- [16] MARTIŠOVITŠ, V. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006. 189 s. ISBN 80-223-1983-x.
- [17] KULHÁNEK, P. *Úvod do teorie plazmatu* [online]. Vyd. 1. Praha: AGA, 2011, 375 s. [cit. 10. 3. 2015]. ISBN 978-809-0458-222.
- [18] Struktura povrchu. Fyzika povrchů [online]. Praha, 2002 [cit. 2017-05-07]. Dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/Fyzika_povrchu/1_Struktura_povrchu.pdf
- [19] DARTEVELLE, Caroline, Eoghan MCALPINE, George E THOMPSON a Morgan R ALEXANDER. Low pressure plasma treatment for improving the strength and durability of adhesively bonded aluminium joints. *Surface and Coatings Technology* [online]. **2003**, 249-258 [cit. 2017-04-17]. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00427-4. ISBN 10.1016/S0257-8972(03)00427-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897203004274>
- [20] Nanoparticle. *Encyclopædia Britannica Inc.* [online]. [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/nanoparticle>
- [21] KANGO, Sarita, Susheel KALIA, Annamaria CELLI, James NJUGUNA, Youssef HABIBI a Rajesh KUMAR. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. *Progress in Polymer Science* [online]. 2013, **38**(8), 1232-1261 [cit. 2017-04-17]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670013000105>
- [22] SEO, Min-Kang, Soo-Jin PARK a Sang-Kwan LEE. Influence of atmospheric plasma on physicochemical properties of vapor-grown graphite nanofibers. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2005, **285**(1), 306-313 [cit. 2017-04-17]. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.10.068. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979704011099>
- [23] WEN, Hua-Chiang, Koho YANG, Keng-Liang OU, Wen-Fa WU, Chang-Pin CHOU, Ren-Chon LUO a Yu-Ming CHANG. Effects of ammonia plasma treatment on the surface characteristics of carbon fibers. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2006, **200**(10), 3166-3169 [cit. 2017-04-17]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.07.036. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897205007176>
- [24] CHEN, Changlun, Bo LIANG, Di LU, Akihisa OGINO, Xiangke WANG a Masaaki NAGATSU. Amino group introduction onto multiwall carbon nanotubes by NH₃/Ar plasma treatment. *Carbon* [online]. 2010, **48**(4), 939-948 [cit. 2017-04-17]. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.10.033. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622309007064>
- [25] PAVLUCH, Jiří. O významu vnějšího fotoefektu pro dnešní fyziku a techniku. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie* [online]. **2005**(4), 270-279 [cit. 2017-04-17].

- [26] XPS/ESCA. *Physical Electronics* [online]. Chanhassen: PHYSICAL ELECTRONICS, 2007 [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: <https://www.phis.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html>
- [27] JIŘÍ, Libra. *Studium bimetalických systémů metodami úhlově rozlišené fotoelektronové spektroskopie*. Praha, 2007. Dizertace. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra fyziky povrchů a plazmatu. Vedoucí práce Matolín Vladimír.
- [28] PAVLUCH, Jiří. O významu vnějšího fotoefektu pro dnešní fyziku a techniku. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie* [online]. 2005(4), 270-279 [cit. 2017-05-07]. Dostupné z: http://dml.cz/bitstream/handle/10338.dmlcz/141280/PokrokyMFA_50-2005-4_2.pdf
- [29] Scanning Electron Microscopy (SEM). *Geochemical Instrumentation and Analysis* [online]. Northfield [cit. 2017-05-03]. Dostupné z: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- [30] KOPECKÁ, Jitka. Laboratoř charakterizace nano a mikrosystémů: Elektronová mikroskopie [online]. Praha: VŠCHT Praha, Fakulta chemicko-inženýrská [cit. 2017-05-07]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/EM.pdf?redirected>
- [31] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody: učebnice základů instrumentálních analytických metod*. Ostrava: P. Klouda, 1996. ISBN 80-902-1550-5.
- [32] Infračervená spektroskopie. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [online]. Praha [cit. 2017-05-07]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>
- [33] Úhel smáčení. Co je co v povrchové a koloidní chemii [online]. Praha, 2005 [cit. 2017-04-30]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/uhel_smaceni.html
- [34] Měření úhlu smáčení. Co je co v povrchové a koloidní chemii [online]. Praha, 2005 [cit. 2017-04-30]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_uhlu_smaceni.html
- [35] norma ISO 9073-8:1995 zavedena v ČSN EN ISO 9073-8 Textilie – Zkušební metody pro netkané textilie – Část 8: Zjišťování doby pronikání kapalin (napodobení moči) (80 6138)
- [36] Plazmochemické procesy a technologie pro konzervaci kovových archeologických předmětů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie, 2015.
- [37] KRČMA, František, Věra MAZÁNKOVÁ a Zdenka KOZÁKOVÁ. Zvýšení nasákavosti netkaných textilií: Návod do praktik z plazmochemie. Brno.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	plocha
γ	povrchová energie
γ_l	povrchová energie kapaliny
γ_s	povrchová energie tuhé látky
γ_{sl}	mezifázová energie tuhá látka-kapalina
D	střední průměr kapky
E_b	vazebná energie elektronu v atomu
E_k	kinetická energie elektronu v atomu
ε_i	ionizační energie pro jednonásobnou ionizaci
F	síla
g_+, g_-, g_0	statické váhy kladně nabitých iontů, elektronů a neutrálních molekul
G	volná povrchová energie
h	Planckova konstanta
$h\nu$	energie rentgenova záření
\hbar	redukovaná Planckova konstanta
i	infračervená spektroskopie
k	Boltzmannova konstanta
L	délka
m_e	hmotnost elektronu
n_+, n_-, n_0	koncentrace kladně nabitých iontů, elektronů a neutrálních molekul
PE	polyethylen
PES	polyester
PMMA	polymethylmethakrylát
PTFE	polytetrafluoroethylen
RF	radiofrekvenční
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
T	termodynamická teplota
θ	úhel smáčení
V	objem kapky
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie